

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. April 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/033570 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 3/05, C09J
101/26, 103/08, C04B 28/00, C09D 5/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11482

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2002 (15.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 50 348.2 15. Oktober 2001 (15.10.2001) DE

Aalen (DE). **GÖTZ, Heinz** [DE/DE]; Unterknausen 10,
73494 Rosenberg (DE). **NEITZER, Klaus** [DE/DE];
Leo-Baeck-Strasse 47, 40595 Düsseldorf (DE). **HOFF-
MANN, Heinz-Peter** [DE/DE]; Lottenstr. 35, 40789
Monheim (DE). **SCHÖTTMER, Bernhard** [DE/DE];
Lottenstrasse 49, 40789 Monheim (DE).

(74) Anwalt: **PALGEN, SCHUMACHER & KOLLEGEN**;
Frühlingstrasse 43a, 45133 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, RU, UA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH +
CO. KG** [DE/DE]; Holzmühle 1, 73494 Rosenberg (DE).
HENKEL KGaA [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOLL, Martin**
[DE/DE]; Abtsgmünder Strasse 6, 73453 Abtsgmünd
(DE). **NIESS, Andreas** [DE/DE]; Ludwigstr. 23-3, 73420

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTANCE MIXTURE AND A METHOD FOR INTRODUCING AT LEAST ONE PARTICULATE ACTIVE INGREDIENT COMPONENT INTO A LIQUID AQUEOUS SYSTEM

(54) Bezeichnung: STOFFMISCHUNG UND VERFAHREN ZUR EINBRINGUNG MINDESTENS EINER FEINSTTEILIGEN WIRKSTOFFKOMPONENTE IN EIN FLÜSSIGES WÄSSRIGES SYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a substance mixture that is to be introduced into a liquid aqueous system, said mixture comprising at least one particulate active ingredient component that is to be dissolved or dispersed in the liquid aqueous system. The substance mixture contains a proportion of vegetable fibres containing cellulose and is present in granulate form. The cellulose vegetable fibres improve both the transformation of the particulate active ingredient component into granulate form and the subsequent redissolution in the liquid aqueous system.

(57) Zusammenfassung: Eine Stoffmischung ist zur Einbringung in ein flüssiges wässriges System bestimmt und umfasst mindestens eine feinstteilige Wirkstoffkomponente, die zur anschliessenden Lösung oder Dispergierung in dem flüssigen wässrigen System bestimmt ist. Die Stoffmischung umfasst einen Anteil an cellulosehaltigen Pflanzenfasern und liegt in feinstückiger Form vor. Die cellulosehaltigen Pflanzenfasern verbessern sowohl die Überführung der feinstteiligen Wirkstoffkomponente in die feinstückige Form als auch die anschliessende Wiederauflösung in dem flüssigen wässrigen System.



WO 03/033570 A1

Stoffmischung und Verfahren zur Einbringung mindestens einer feinstteiligen Wirkstoffkomponente in ein flüssiges wässriges System

Die Erfindung bezieht sich auf eine Stoffmischung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 8.

Viele chemische Wirkstoffkomponenten, die zu anwendungsfertigen flüssigen Systemen verschiedener Viskositäten oder pastenartigen Massen weiterverarbeitet werden, liegen von der Herstellung her als Pulver, Puder, Mehl bis hin zu griessartigen Konfigurationen vor. Dies soll mit "feinstteilig" bezeichnet sein. Wegen der leichteren Handhabung und um vorzeitigen Reaktionen in der flüssigen oder feuchten Phase vorzubeugen, werden diese Stoffe in der feinstteiligen Form trocken gelagert und in den Handel gebracht. Bei der Anwendung werden die Stoffe in ein flüssiges wässriges System, meist Wasser, eingebracht und ergeben dann je nach Konzentration Mittel einer flüssigen bis teigigen Konsistenz, die meist flächig ausgebreitet werden und in dieser Form ihre Funktion entfalten. Beispiele hierfür sind Tapetenkleister, Verdickungsmittel, Wandbelagsklebstoffe, Holzklebstoffe, zementäre Systeme wie Ausgleichsmassen und Fliesenkleber, Fußbodenbelagsklebstoffe, Spachtelmassen, Estrichsysteme usw.

Die Lagerung der feinstteiligen Wirkstoffkomponenten in trockener Form hat zwar gegenüber der Lagerung der gebrauchsfertigen Produkte Vorteile,

jedoch auch Probleme, weil die Handhabung von feinstteiligen trockenen Wirkstoffkomponenten und ihre Dosierung nicht einfach sind und auch die Tendenz besteht, daß sich solche Wirkstoffkomponenten bei längerer Lagerzeit verfestigen und dann nicht mehr gleichmäßig rieselfähig sind. Die trockenen Zusammensetzungen der vorgenannten Kleister, Klebstoffe und Spachtelmassen haben in der Regel mehrere unterschiedliche Bestandteile, die unterschiedliche Teilchengröße, unterschiedliche Dichte und Oberflächenstruktur aufweisen, so daß es bei deren Konfektionierung in feinstteiliger Pulverform während der Lagerung zur Entmischung kommen kann, so daß bei der Entnahme von kleinen Portionen aus dem Gebinde nicht gewährleistet ist, daß in jeder Portion gleichbleibende Anteile jedes Bestandteils vorhanden sind. Auch ist das gleichmäßige Einbringen einer solchen feinstteiligen Wirkstoffkomponente in eine Flüssigkeit manchmal schwierig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Handhabung, Dosierung und Einbringen einer feinstteiligen Wirkstoffkomponente der angesprochenen Art zu verbessern und das Verbacken bzw. die Materialverfestigung bei längerer Lagerzeit zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Erfindung gelöst.

Der Ausdruck "feinststückig" soll im Gegensatz zu "feinstteilig" größere Aggregate von 0,5 bis einigen Millimetern Durchmesser bezeichnen, die bei der Handhabung stabile Formkörper bilden und typischerweise z.B. als Pellet oder Granulat bezeichnet werden.

Für die Herstellung derartiger Pellets oder Granulate sind im Stand der Technik verschiedene Verfahren bekannt, z.B. die Herstellung von Pellets durch Strangpressen und anschließendes Zerschneiden der Stränge, durch Pelletisieren mit Bindemitteln auf Pelletisiertellern oder die Herstellung von Granulat durch Kompaktierung zwischen Walzen und anschließendem Brechen des gewalzten Flächengebildes.

Die Überführung der Stoffmischung in eine derartige feinststückige Form erleichtert die Handhabung und die Dosierung und vermeidet den Eintritt von

Materialverfestigung durch Zusammenbacken der Partikel bei längerer Lagerzeit. Bei derartigen Pellets oder Granulaten wird eine Entmischung der Materialkomponenten vermieden. Das Material bleibt schüttfähig oder sogar rieselfähig. Staubentwicklung bei der Handhabung wird vermieden.

5 Bei der Herstellung der feinstückigen Formkörper ist es vorteilhaft, mit einer möglichst geringen Druckbeaufschlagung insbesondere beim Kompaktieren zu arbeiten. Dies schont die Produktionsanlage und ist insbesondere für die anschließende Einbringung der Wirkstoffkomponente in die Flüssigkeit vorteilhaft. Je fester die feinstteiligen Wirkstoffkomponenten bei der Herstellung der feinstückigen Formkörper zusammengepreßt werden, desto schlechter lösen sich die Formkörper anschließend auf.

10 Hier setzt nun die eine Funktion der cellulosehaltigen Pflanzenfasern ein. Cellulosehaltige Fasern haben eine gewisse Fähigkeit zur Bindung aneinander durch die sogenannten Wasserstoffbrücken, die ihre Wirkung besonders auch bei der Herstellung von Papier entfalten. Diese Eigenschaft der cellulosehaltigen Pflanzenfasern gestattet es, bei der Herstellung der kleinstückigen Formkörper ausreichenden Zusammenhalts mit einem geringeren Kompressionsdruck auszukommen. Ein Teil der sonst durch die bloße Kompression erzeugten inneren Kohäsion der Partikel wird bei Anwesenheit von cellulosehaltigen Pflanzenfasern durch diese beigesteuert. Hierdurch kann ein gewisser Druckanteil "eingespart" werden.

15 Die mögliche Herabsetzung des spezifischen Preßdrucks bei der Herstellung von pelletisierten oder kompaktierten Stoffmischungen hat nicht nur eine Bedeutung bei der anschließenden Einbringung der feinstückigen Formkörper in flüssige bzw. wäßrige Systeme sondern auch bei solchen Stoffmischungen, die nur durch Scherkraft zerfallen. Auch dabei ist die Desintegration erleichtert. Je geringer die eingesetzte Vorverdichtungsarbeit, desto leichter die spätere Zurückführung in die feinstteilige Form.

20 Die zweite Funktion des Anteils an cellulosehaltigen Pflanzenfasern kommt zur Wirkung, wenn die feinstückigen Formkörper in die Flüssigkeit eingebracht werden. In wäßrigen Systemen bewirkt die cellulosehaltige Pflanz-

zenfaser eine schnelle Wassereinleitung in die jeweilige zu einem feinstückigen Formkörper verdichtete Partikel entlang der cellulosehaltigen Pflanzenfasern. Die im Innern des feinstückigen Formkörpers vorliegenden weiteren cellulosehaltigen Pflanzenfasern bilden eine Art Netzwerk und sorgen über Kapillarkräfte für eine schnelle und gleichmäßige Verteilung des Wassers durch den ganzen Formkörper hindurch, was allein schon die Desintegration einleitet. Das an den Grenzen der feinstteiligen Wirkstoffkomponenten und der cellulosehaltigen Pflanzenfasern vordringende Wasser bewirkt außerdem eine geringfügige Quellung der cellulosehaltigen Pflanzenfasern, die je nach den Eigenschaften der Stoffmischung ein Anquellen des ganzen feinstückigen Formkörpers oder eine Mikrorißbildung in demselben zur Folge hat. Jedenfalls wird das Gefüge der feinstückigen Formkörper aufgelockert und für die Freigabe der feinstteiligen Wirkstoffkomponenten vorbereitet.

Die cellulosehaltigen Pflanzenfasern können diese Wirkungen im Sinne der Erfindung besonders gut entfalten, da sie chemisch oder physikalisch nach dem TMP-Verfahren, dem CTMP-Verfahren oder dem EFC-Verfahren (Extraktionsarme Cellulose) vorbehandelt sind, was ihnen den Zusammenhalt in feinstückiger Form, aber auch das Vordringen des Wassers in das Innere der feinstückigen Partikel erleichtert.

Das TMP-Verfahren bedeutet eine Zerfaserung von Holzschnitzeln unter Dampfdruck, das CTMP-Verfahren das gleiche unter der Verwendung von Chemikalien (s. RÖMPP Chemie Lexikon 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York (1995), Stichwort "Papier", Seite 3208, linke Spalte, Mitte). Das EFC-Verfahren bedeutet eine Behandlung von Holzpartikeln mit Lauge unter Atmosphärendruck (s. DE 197 10 315 C2). Mit derartigen Fasern, die durch die Behandlung eine besondere Oberflächenstruktur erhalten haben, ist die Binde- und Sprengwirkung besonders ausgeprägt.

Eine gattungsgemäße Stoffmischung ist aus der DE 198 31 856 A1 bekannt. Hierbei geht es um Agglomerate, seien es Formteile oder Aggregate, zur Herstellung eines wässrigen Bindemittelsystems. Die Agglomerate enthalten mindestens ein hydrophiles Sprengmittel, welches eine fasrige Struktur

aufweisen kann, z. B. mikrokristalline Cellulose.

Aus der DE-OS 199 53 867 A1 geht eine Zusammensetzung umfassend Stärke und cellulosehaltige Fasern hervor, bei der die Stärke und die Fasern aneinander fixiert sind. Die Zusammensetzung ist im Gebrauchszustand granuliert und eignet sich zur Herstellung von Formkörpern wie Verpackungen.

In dem vorgenannten Stand der Technik ist von irgendeiner Art der Vorbehandlung der cellulosehaltigen Fasern nicht die Rede.

Wichtig ist bei der Erfindung auch noch, daß die cellulosehaltigen Pflanzenfasern chemisch ziemlich inert sind und mit dem feinstteiligen Wirkstoffkomponenten oder eventuellen sonstigen Zusatzstoffen in der Stoffmischung keine chemischen Wechselwirkungen eingehen, die die gewünschten Wirkungen der Wirkstoffkomponenten beeinträchtigen oder verändern könnten.

Dies gilt besonders, wenn die cellulosehaltigen Pflanzenfasern im wesentlichen reine Cellulosefasern sind. Aber auch der Einsatz von Holzfasern ist nicht ausgeschlossen, wenn es nicht auf besondere sensorische Neutralität ankommt.

Gemäß Anspruch 2 können die cellulosehaltigen Pflanzenfasern in der Stoffmischung in einem Gewichtsanteil von 2 bis 18% zugegen sein, während gemäß Anspruch 3 die mittleren Faserlängen in Bereich von 20 bis 350 µm liegen sollten, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

Gemäß Anspruch 4 kann die Stoffmischung einen Anteil an Zusatzstoffen enthalten, die die Wirkung der Wirkstoffkomponenten und/oder das Verhalten der Wirkstoffkomponenten in der Stoffmischung verbessern.

In den meisten Fällen wird das flüssige wässrige System Wasser sein (Anspruch 5).

Anspruch 6 gibt eine Reihe von Beispielen für die Wirkstoffkomponenten wieder.

Diese Stoffmischungen sind Bindemittelagglomerate. Sie enthalten Stoffe, die sich zur Herstellung von wäßrigen Bindemittelsystemen eignen. Unter einem wäßrigen Bindemittelsystem sind Lösungen oder Dispersionen zu

verstehen, die zum Kleben, Dichten, Verfestigen oder allgemein zur Oberflächenbehandlung geeignet sind. Konkrete Beispiele für derartige Lösungen oder Dispersionen sind Kleister, insbesondere Tapetenkleister, Wandbelagsklebstoffe, Dispersionsklebstoffe, Ausgleichsmassen, Fliesenkleber, Estrichmassen, Spachtelmassen auf Zement- oder Gips-Basis, Fußbodenbelagsklebstoffe, Verdickungsmittel, Grundierungen für mineralische Untergründe und dergleichen.

Dabei sind Kleister für Tapeten in ihrem Bindemittelgehalt so eingestellt, daß sie für Papiergewicht bis 200 g/m² geeignet sind, während Klebstoffe für Wandbeläge für Papiergewichte von 200 bis zu 800 g/m² geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen feinstückigen Bindemittelagglomerate müssen zum Erhalt eines gebrauchsfertigen Produkts, beispielsweise eines Kleisters, eines Dispersionsklebstoffs, eines Dichtmittels oder einer Grundierung für mineralische Untergründe, vom Anwender zunächst mit einer geeigneten Menge Wasser vermischt, d.h., darin aufgelöst oder darin dispergiert werden.

Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Bindemittelagglomerate enthalten in der Regel ein natürliches oder synthetisches Polysaccharid. Als natürliche oder synthetische Polysaccharide eignen sich beispielsweise Stärke oder Cellulose sowie deren durch geeignete Verfahren erhältliche, an einer oder mehreren OH-Gruppen substituierte Derivate.

Als Stärke oder als Basis der Stärkederivate eignen sich sämtliche Stärketypen wie Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Milostärke, Tapiokastärke oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Stärken und dergleichen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Stärke oder Stärkederivate auf Basis von Kartoffel- oder Maisstärke oder deren Gemische eingesetzt.

Die Stärke sollte wasserlöslich, eventuell zumindest wasserquellbar sein. Insbesondere ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung modifizierte Stärke geeignet, wobei eine entsprechende Modifikation durch physikalische oder geringe chemische Einwirkung zustande kommt. Konkrete Beispiele für derartige Stärkederivate sind partiell abgebaute Stärke und Quellstärke.

Die Stärkederivate sollen insbesondere wasserlöslich bzw. zumindest wasserquellbar sein. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Stärkeester oder Stärkeether geeignet, vor allem carboxylierte oder alkoxylierte Stärken. Als carboxylierte oder alkoxylierte Stärken eignen sich sämtliche entsprechend modifizierten, bereits oben genannte natürliche Stärketypen. Brauchbare Stärkederivate weisen einen Carboxylierungsgrad von etwa 0,1 bis etwa 2,0 oder Alkoxylierungsgrad von etwa 0,05 bis etwa 1,5 auf. Geeignete Stärkederivate können auch mit difunktionellen Verbindungen vernetzt sein, wie sie beispielsweise aus der EP-B 0 311 873 (Seite 3, Zeile 49 bis Seite 4, Zeile 5) bekannt sind.

Als Celluloseverbindungen eignen sich neben der natürlichen Cellulose insbesondere die Celluloseether. Geeignet sind beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Ethylcellulose (EC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEEC), Hydropropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC), wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie Gemische aus zwei oder mehr davon sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen zugegen sein können.

Die genannten Cellulosederivate können leicht vernetzt sein, damit sie bei einem pH-Wert von über 8 löslich sind und die Lösung in Wasser verzögert wird. Die Vernetzung kann beispielsweise in bekannter Weise durch Glyoxal-Addition erfolgen.

Bei Tapetenkleistern überwiegt der Anteil der Celluloseether gegenüber den Stärkederivaten, bei den Wandbelagsklebstoffen überwiegt der Anteil der

Stärkederivate über die Celluloseether.

Nach den beschriebenen Polysacchariden und deren Derivaten können die erfindungsgemäßen Bindemittelagglomerate noch synthetische Polymerisate enthalten.

5 Derartige synthetische Polymerisate werden beispielsweise zur Verstärkung der Klebkraft bzw. zur Verbesserung der Wasserfestigkeit eines unter Verwendung eines aus einem erfindungsgemäßen Bindemittelagglomerat erhältlichen Produkts erhaltenen Endprodukts eingesetzt. Als synthetische Polymerisate eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere re-

10 dispergierbare Dispersionspulver von vollsynthetischen Polymeren (Basispolymerisate). Grundsätzlich handelt es sich hierbei um Homo- und Copolymerisate von Vinylalkohol, Vinylestern, Styrol, Acrylsäureestern und Vinylchlorid.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer Tapetenkleistermischungen ist mit folgenden Komponenten in Gew.-% gebildet:

- 15
- 40 % - 70 % mindestens eines handelsüblichen Celluloseethers, insbesondere Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose feinpulvrig, verzögert löslich eingestellt,
 - 0,1 % - 6,0 % mindestens eines Hilfsmittels, insbesondere hydro-

20 phile Kieselsäure und wasserfreie Soda,

 - 0,1 % - 10 % nach dem CTMP/TMP-Verfahren behandelte Cellulosefasern oder EFC-Fasern
 - 20 % - 50 % mindestens eines redispergierbaren Dispersionspulvers, insbesondere von Homo-Polyvinylacetat
- 25

Die die vorgenannte Kleistermischung ergebende Stoffmischung sollte ein Schüttgewicht von 300 bis 600, insbesondere 400 bis 500 g/l nach DIN (ISO)697 aufweisen.

Eine Stoffmischung für eine Spachtelmasse kann mit folgenden Komponenten in Gew.-% gebildet sein:

30

9

- 70 % - 95 %, insbesondere 80 % - 90 % Gips (0,5 Hydrat)
- 5 % - 20 %, insbesondere 5 % - 10 % Füllstoffe, insbesondere Krist. Kreide
- 1 % - 15 %, insbesondere 5 % - 10 % nach dem CTMP/TMP-Verfahren behandelte Cellulosefasern oder EFC-Fasern
- 0 % - 3 %, insbesondere 0 % - 1,0 % Celluloseether
- 0 % - 3 %, insbesondere 0 % - 0,5 % Stärkeether
- 0 % - 7 %, insbesondere 0,5 % - 3,0 % mindestens eines redispersierbaren Dispersionspulvers eines vollsynthetischen Polymeren.

Eine besonders bevorzugte Stoffmischung weist die Zusammensetzung nach Anspruch 7 auf.

Die Erfindung verkörpert sich gemäß Anspruch 8 auch in einem Verfahren zur Einbringung mindestens einer feinstteiligen Wirkstoffkomponente in ein flüssiges wässriges System und ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffkomponente mit einem Anteil an cellulosehaltigen Pflanzenfasern vermischt und diese Stoffmischung in eine feinstückige Form gebracht und in das flüssige wässrige System eingebracht wird.

Die Ansprüche 9 bis 13 geben die Merkmale der Erfindung als Verfahrensmerkmale wieder.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die Stoffmischung eine Tapetenkleistermischung mit folgenden Komponenten (in Gew.-%) bildet:

- 40 % - 70 % mindestens eines handelsüblichen Celluloseethers, insbesondere Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose feinpulvrig, verzögert löslich eingestellt,
- 0,1 % - 6,0 %, mindestens eines Hilfsmittels, insbesondere hydrophile Kieselsäure und wasserfreie Soda,
- 0,1 % - 10 % nach dem CTMP/TMP-Verfahren behandelte Cellu-

losefasern

- 20 % - 50 % mindestens eines redispergierbaren Dispersionspulvers, insbesondere von Homo-Polyvinylacetat.

5 Das Schüttgewicht beträgt dabei vorzugsweise 400 - 500 g/l nach DIN (ISO) 697.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die Stoffmischung eine Spachtelmasse mit folgenden Komponenten (in Gew.-%) bildet:

- 10 - 70 % - 95 %, insbesondere 80 % - 90 % Gips (0,5 Hydrat)
- 5 % - 20 %, insbesondere 5 % - 10 % Füllstoffe, insbesondere Krist. Kreide
- 1 % - 15 %, insbesondere 5 % - 10 % nach dem CTMP/TMP-Verfahren behandelte Cellulosefasern oder EFC-Fasern
- 15 - 0 % - 3 %, insbesondere 0 % - 1,0 % Celluloseether
- 0 % - 3 %, insbesondere 0 % - 0,5 % Stärkeether
- 0 % - 7 %, insbesondere 0,5 % - 2,0 % mindestens eines redispergierbaren Dispersionspulvers eines vollsynthetischen Polymeren.

20

Versuchsergebnis:

Nachstehend wird ein Versuchsergebnis bei einem handelsüblichen Tapetenkleister wiedergeben. Das trockene Material wurde zwischen Walzen
25 kompaktiert und gebrochen sowie auf zwei bis vier Millimeter abgesiebt. Als Faserzusatz wurde eine CTMP-Faser d50 (ca. 50 µm mittlerer Länge) verwendet. Der Preßdruck ist in Tonnen pro Zentimeter Walzenlänge des Kompaktierwalzwerks angegeben, die Faserzugabe in Gew.-%.

Die Zusammensetzung der zu kompaktierenden Stoffmischung entsprach Anspruch 7.
30

Das hieraus nach Mischen, Kompaktieren und Fraktionieren hergestellte

Granulat wurde anschließend durch Einrühren in Wasser im Ansatzverhältnis 1 : 30 (ein Teil Pulver zu dreißig Teilen Wasser) zu einem gebrauchsfertigen Tappetenkleister aufgelöst.

Dabei ergab sich für das Auflöseverhalten folgendes:

5

Lösezeit (sec)	Pressdruck (to/cm)	Faserzugabe (%)
80% nach 276 sec	2	0
95,6% nach 90 sec	2	5
99,9% nach 60 sec	1,5	10

Es zeigt sich also, daß die Lösezeit bei hohem Preßdruck und ohne Faserzugabe mit Abstand am längsten ist. Eine Faserzugabe von 5 Gew.-% setzt bei gleichem Preßdruck die Lösezeit auf ein Drittel herab. Bei einer Faserzugabe von 10 Gew.-% kann der Preßdruck von 2 auf 1,5 t pro Zentimeter Walzenlänge erniedrigt werden und ergibt sich dennoch eine erneute Reduzierung der Lösezeit bei gleichzeitiger Vervollständigung der Lösung.

10

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß trotz der durch die Faserzugabe verringerten Lösezeit die granulierten Stoffmischung überraschend abriebstabil ist. In dem beigefügten Diagramm sind die Ergebnisse eines Abriebtests wiedergegeben. Das Granulat wurde im Ausgangszustand einer Siebanalyse unterzogen. Dabei ergab sich die im Diagramm untere, gestrichelt wiedergegebene Korngrößenverteilung. Sodann wurde das Granulat auf einem Vibrationsgerät (IKA oder Retsch) über 300 Sekunden mit 40 Hz vibriert. Die anschließende erneute Siebanalyse führte zu der im Diagramm ausgezogen wiedergegebene Kurve. Der Anteil der Granulatkörper oberhalb einer bestimmten Größe hat nur wenig abgenommen, d. h. die Kurve liegt nur wenig über der gestrichelten Ausgangskurve. Die Vibration hat also nur eine geringfügige Kornverkleinerung ergeben, die Körner sind nur wenig abgerieben worden. Dies dürfte auf die zusammenhaltsfördernde Oberflächenstruktur der Pflanzenfasern zurückzuführen sein, die durch die Vorbehandlung (TMP, CTMP, EFC) erzielt

15

20

25

wird.

Bei der Herstellung von Verdickungen für die Textil- und Druckindustrie werden häufig mehrere Sorten von Cellulose- und Stärkeethern in Vergesellschaftung mit Polymerverdickern zur Erzielung bestmöglicher Verdickungseffekte kombiniert. Hier besteht die Gefahr der Entmischung der verschiedenen Rohstoffe, wenn sie nicht durch feinstteiliges Mahlen in Schüttgewicht und Kornverteilung untereinander möglichst angenähert werden. Derartige feinstteilige Wirkstoffkomponenten bei Verdickern sind schwer in die Flüssigkeit bzw. das Wasser einzumischen. Je nach dem wie schnell sich die verdickende Wirkung einstellt, entstehen Klümpchen umgeben von einer in Quellung befindlichen Gelschicht, die weiteren Wasserzutritt verhindert. Das elastische Verhalten der Gelumhüllung erschwert das Dispergieren mittels hochscherender Mischsysteme und unnötig lange Mischzeiten mit hohem teilweise produktschädlichen Scherfeld sind die Folge.

Auch an dem Beispiel der Verdickungen sind die Vorteile der Erfindung erkennbar. Die feinstteiligen Wirkstoffkomponenten werden durch die Überführung in feinstückige Formkörper in ein leicht einrührbares Granulat umgewandelt. Dies hat auch den Vorteil, in Schüttgewicht und Korngröße und -form unterschiedliche Wirkstoffkomponenten in rieselfähiger Trockenlieferform so aneinander zu binden, daß eine Entmischung unmöglich gemacht wird.

Durch den Zusatz an cellulosehaltigen Pflanzenfasern wird eine verbesserte Bindung der feinstteiligen Wirkstoffkomponenten und somit eine verbesserte Stabilität des Granulats beobachtet, ohne daß der Preßdruck erhöht werden müßte.

Die cellulosehaltigen Pflanzenfasern sorgen ferner dafür, daß der Zerfall der Granulate nach dem Einbringen in die Flüssigkeit erheblich beschleunigt wird. Die feinstückigen Formkörper desintegrieren schneller als die einsetzende Gelbildung in den Einzelpartikeln. Unterstützen können dies Zusatzstoffe in der Stoffmischung wie flüssigkeitsfreundliche Netzmittel oder dergleichen.

Patentansprüche

1. Stoffmischung, die zur Einbringung in ein flüssiges wässriges System bestimmt ist und mindestens eine feinstteilige Wirkstoffkomponente umfaßt, die zur anschließenden Lösung oder Dispergierung in dem flüssigen wässrigen System bestimmt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß
5 sie einen Anteil an cellulosehaltigen Pflanzenfasern umfaßt, die nach dem TMP-Verfahren, dem CTMP-Verfahren oder dem EFC-Verfahren chemisch oder physikalisch vorbehandelt sind, und in feinstückiger Form (granuliert oder pelletisiert) vorliegt.
- 10 2. Stoffmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die cellulosehaltigen Pflanzenfasern in der Stoffmischung in einem Gewichtsanteil von 2 bis 18% zugegen sind.
- 15 3. Stoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die cellulosehaltigen Pflanzenfasern mittlere Faserlängen im Bereich von 20 bis 350 µm aufweisen.
- 20 4. Stoffmischung nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen Anteil an Zusatzstoffen enthält, die die Wirkung der Wirkstoffkomponenten und/oder das Verhalten der Wirkstoffkomponenten in der Stoffmischung verbessern.
- 25 5. Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige wässrige System Wasser ist.
6. Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinstteilige Wirkstoffkomponente

14

- ein Tapetenkleister (Celluloseether, Stärkeether),
- ein Verdickungsmittel (Stärkeether, mit und ohne Kunstharzsätze),
- ein Wandbelagklebstoff (kaltwasserlösliche Stärken),
- Dispersionspulver,
- ein zementäres System (Ausgleichsmasse, Fliesenkleber),
- ein Fußbodenbelagsklebstoff,

oder

- eine insbesondere gipsbasierte Spachtelmasse oder ein solches Estrichsystem ist.

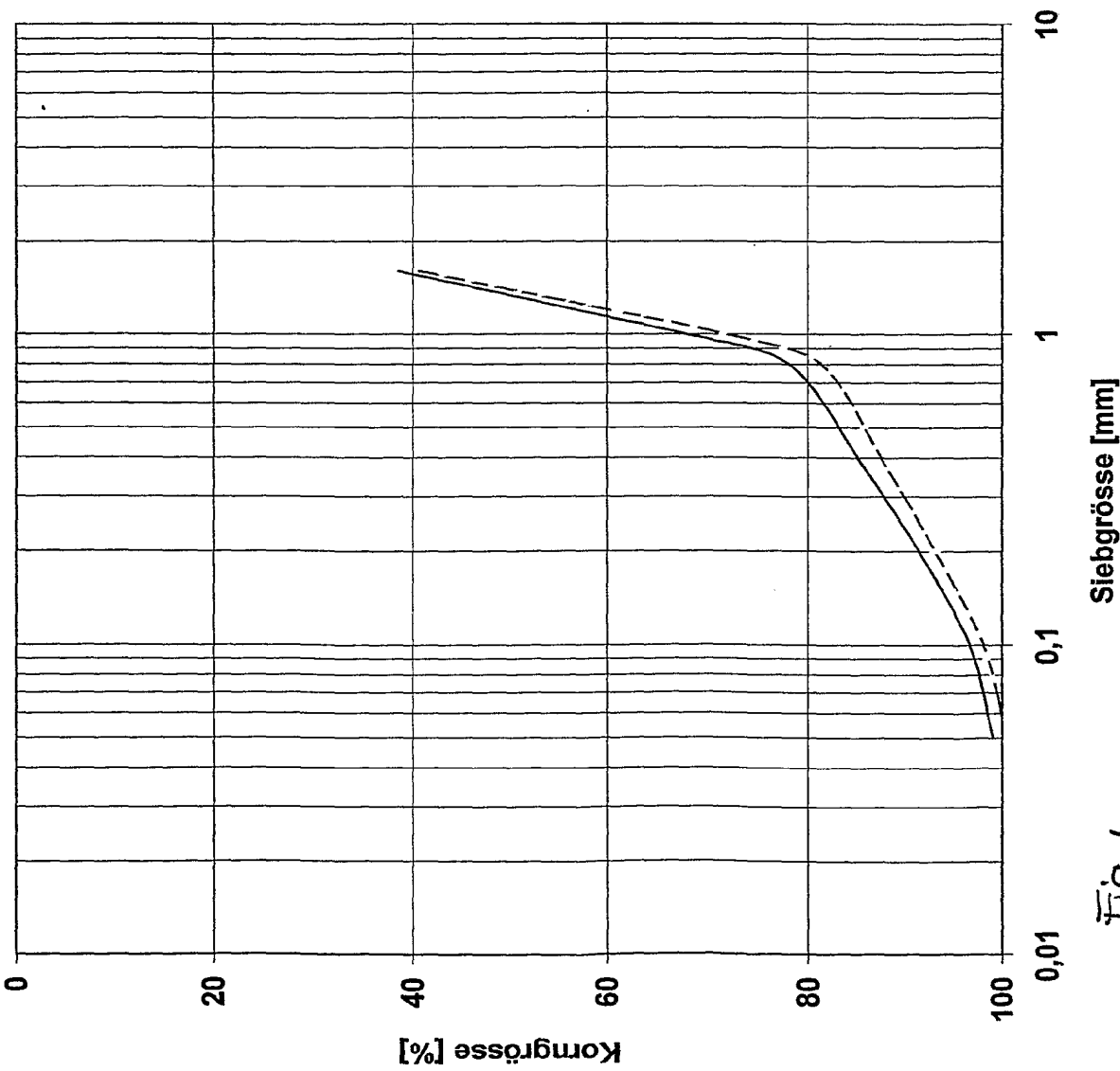
7. Stoffmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet** durch folgende Zusammensetzung:

- 40 bis 95 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen bzw. wasserquellbaren Polysaccharids,
- 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einer nach dem TMP-, CTMP- oder EFC-Verfahren vorbehandelten cellulosehaltigen Pflanzenfaser,
- 0 bis 45 Gew.-% mindestens eines redispergierbaren Dispersionspulvers eines vollsynthetischen Polymeren,
- 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes wie Antiblockmittel, Füllstoff, pH-Regulator, Farbstoff.

8. Verfahren zur Einbringung mindestens einer feinstteiligen Wirkstoffkomponente in ein flüssiges wässriges System, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wirkstoffkomponenten mit einem Anteil an cellulosehaltigen Pflanzenfasern vermischt werden die nach dem TMP-Verfahren, dem CTMP-Verfahren oder den EFC-Verfahren chemisch oder physikalisch vorbehandelt sind, und diese Stoffmischung in eine feinstückige Form gebracht (granuliert oder pelletisiert) und so in das flüssige wässrige System eingebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die cellulosehaltigen Pflanzenfasern in der Stoffmischung in einem Gewichtsanteil von 2 bis 18% zugegen sind.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die cellulosehaltigen Pflanzenfasern mittlere Faserlängen im Bereich von 20 bis 350 Mikrometer aufweisen.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stoffmischung einen Anteil an Zusatzstoffen enthält, die die Wirkung der Wirkstoffkomponenten und/oder das Verhalten der Wirkstoffkomponenten in der Stoffmischung verbessern.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige wässrige System Wasser ist.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinstteilige Wirkstoffkomponente
- ein Tapetenkleister (Celluloseether, Stärkeether),
 - ein Verdickungsmittel (Stärkeether, mit und ohne Kunstharzsätze),
 - ein Wandbelagklebstoff (kaltwasserlösliche Stärken),
 - Dispersionspulver,
 - ein zementäres System (Ausgleichsmasse, Fliesenkleber),
 - 25 - ein Fußbodenbelagsklebstoff,
- oder
- eine insbesondere gipsbasierte Spachtelmasse oder ein solches Estrichsystem ist.

Siebanalyse Abriebtest Granulat



Messwerte [%]:

> 1,6 mm	40,7	---	38,5
> 1,0 mm	31,0	---	29,2
> 0,8 mm	9,6	---	10,4
> 0,4 mm	6,2	---	6,9
> 0,2 mm	5,6	---	6,4
> 0,1 mm	5,0	---	5,3
< 0,1 mm	2,4	---	2,4

— vor der Vibration
--- nach der Vibration

Fig.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/EP 02/11482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/05 C09J101/26 C09J103/08 C04B28/00 C09D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EP0-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 819 787 A (HOCEPRO GMBH) 21 January 1998 (1998-01-21) page 2, line 50 - line 55 page 3, line 19 - line 28 page 3, line 46 - line 53 page 5, line 12 - line 52 page 6, line 3 - line 7 page 6, line 45 - line 50 page 7, line 8 - line 12 claims ---	1-13
A	EP 0 686 666 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 13 December 1995 (1995-12-13) examples 1-3 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2003

Date of mailing of the international search report

24/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/EP 02/11482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 31 856 A (HENKEL KGAA) 21 January 1999 (1999-01-21) cited in the application page 3, line 35 - line 42 claims ---	1
A	DATABASE WPI Week 200122 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-213718 XP002227757 "Fiber mixed nori-seaweed paste for sticking papers, kites, comprises fine paper pulp fibers and nori-seaweed starch paste" & JP 2001 019921 A (FUKUOKA), 23 January 2001 (2001-01-23) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) & JP 07 267708 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 17 October 1995 (1995-10-17) abstract ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; "Paste for wallpapers" retrieved from STN Database accession no. 103:89269 XP002227755 abstract & CS 216 494 B (CZECH.) 29 October 1982 (1982-10-29) ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; "Admixtures for mortar" retrieved from STN Database accession no. 103:26352 XP002227756 abstract & JP 60 042260 A (SANYO-KOKUSAKU PULP CO. LTD) 6 March 1985 (1985-03-06) ---	1
A	DE 31 03 338 A (HENKEL KGAA) 26 August 1982 (1982-08-26) claims ---	1
-/--		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/EP 02/11482	

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 416 405 A (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT) 13 March 1991 (1991-03-13) abstract page 4, column 6, line 33 - line 45 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/EP	02/11482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 819787	A	21-01-1998	DE 19628324 A1 EP 0819787 A2	15-01-1998 21-01-1998
EP 686666	A	13-12-1995	DE 4420338 A1 EP 0686666 A1	14-12-1995 13-12-1995
DE 19831856	A	21-01-1999	DE 19831856 A1 AT 230002 T AU 741969 B2 AU 8975498 A CN 1263549 T WO 9903945 A1 EP 0996694 A1 JP 2001510226 T PL 337990 A1 TR 200000159 T2 US 6482876 B1	21-01-1999 15-01-2003 13-12-2001 10-02-1999 16-08-2000 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 25-09-2000 21-07-2000 19-11-2002
JP 2001019921	A	23-01-2001	NONE	
JP 07267708	A	17-10-1995	NONE	
CS 216494	B	29-10-1982	CS 216494 B1	29-10-1982
JP 60042260	A	06-03-1985	JP 1426345 C JP 62032146 B	25-02-1988 13-07-1987
DE 3103338	A	26-08-1982	DE 3103338 A1	26-08-1982
EP 416405	A	13-03-1991	DE 3929400 A1 EP 0416405 A1 US 5258429 A	07-03-1991 13-03-1991 02-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11482

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J3/05 C09J101/26 C09J103/08 C04B28/00 C09D5/34

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 819 787 A (HOCEPRO GMBH) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Seite 2, Zeile 50 – Zeile 55 Seite 3, Zeile 19 – Zeile 28 Seite 3, Zeile 46 – Zeile 53 Seite 5, Zeile 12 – Zeile 52 Seite 6, Zeile 3 – Zeile 7 Seite 6, Zeile 45 – Zeile 50 Seite 7, Zeile 8 – Zeile 12 Ansprüche	1-13
A	EP 0 686 666 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) Beispiele 1-3	1
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :^{A*} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{E*} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{L*} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{O*} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{P*} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{T*} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{X*} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{Y*} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{G*} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 02/11482

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 31 856 A (HENKEL KGAA) 21. Januar 1999 (1999-01-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 35 - Zeile 42 Ansprüche ---	1
A	DATABASE WPI Week 200122 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-213718 XP002227757 "Fiber mixed nori-seaweed paste for sticking papers, kites, comprises fine paper pulp fibers and nori-seaweed starch paste" & JP 2001 019921 A (FUKUOKA), 23. Januar 2001 (2001-01-23) Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) & JP 07 267708 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 17. Oktober 1995 (1995-10-17) Zusammenfassung ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; "Paste for wallpapers" retrieved from STN Database accession no. 103:89269 XP002227755 Zusammenfassung & CS 216 494 B (CZECH.) 29. Oktober 1982 (1982-10-29) ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; "Admixtures for mortar" retrieved from STN Database accession no. 103:26352 XP002227756 Zusammenfassung & JP 60 042260 A (SANYO-KOKUSAKU PULP CO. LTD) 6. März 1985 (1985-03-06) ---	1
A	DE 31 03 338 A (HENKEL KGAA) 26. August 1982 (1982-08-26) Ansprüche ---	1

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati 25 Aktenzeichen
PCT/EP 02/11482

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 416 405 A (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT) 13. März 1991 (1991-03-13) Zusammenfassung Seite 4, Spalte 6, Zeile 33 - Zeile 45 -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic » Aktenzeichen

PCT/EP 02/11482

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 819787	A	21-01-1998	DE	19628324 A1	15-01-1998
			EP	0819787 A2	21-01-1998
EP 686666	A	13-12-1995	DE	4420338 A1	14-12-1995
			EP	0686666 A1	13-12-1995
DE 19831856	A	21-01-1999	DE	19831856 A1	21-01-1999
			AT	230002 T	15-01-2003
			AU	741969 B2	13-12-2001
			AU	8975498 A	10-02-1999
			CN	1263549 T	16-08-2000
			WO	9903945 A1	28-01-1999
			EP	0996694 A1	03-05-2000
			JP	2001510226 T	31-07-2001
			PL	337990 A1	25-09-2000
			TR	200000159 T2	21-07-2000
			US	6482876 B1	19-11-2002
JP 2001019921	A	23-01-2001	KEINE		
JP 07267708	A	17-10-1995	KEINE		
CS 216494	B	29-10-1982	CS	216494 B1	29-10-1982
JP 60042260	A	06-03-1985	JP	1426345 C	25-02-1988
			JP	62032146 B	13-07-1987
DE 3103338	A	26-08-1982	DE	3103338 A1	26-08-1982
EP 416405	A	13-03-1991	DE	3929400 A1	07-03-1991
			EP	0416405 A1	13-03-1991
			US	5258429 A	02-11-1993